

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-122683

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

---

(51)Int.Cl. H01L 23/29  
H01L 23/31  
C08G 59/18  
C08G 59/62  
C08L 63/00

---

(21)Application number : 05-266192

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.10.1993

(72)Inventor : TAKASU NOBUTAKA

---

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate pinhole or void from a molded item while enhancing the adhesion on the interface by setting the weight ratio of volatile organic components having boiling point lower than a specific level to the entire epoxy resin composition at a specific value or below and to enhance the package crack resistance or moisture resistance at the time of immersion into solder.

CONSTITUTION: The weight ratio of volatile organic components having boiling point of 250° C or below to the entire epoxy resin composition is set at 500ppm or below. The volatile organic components include epoxy resin in epoxy resin composition, residual organic components having boiling point of 250° C or below used in the production process of phenol resin setting agent, or an alcohol component produced through reaction of the hydroxy group of an inorganic tiller and the alkoxy group of a silane coupling agent during production process or storage of epoxy resin composition. One method for decreasing the volatile organic components is to preheat the material epoxy resin, phenol resin setting agent, etc., under reduced pressure.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 2 2 6 8 3

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H O 1 L	23/29			
	23/31			
C O 8 G	59/18	N K K		
	59/62	N J S		
		8617-4 M	H O 1 L	23/30
				R
審査請求	未請求	請求項の数 1	O L	(全 5 頁)
				最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-266192

(22) 出願日 平成5年(1993)10月25日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 高須 信孝

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友  
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機質充填材、シランカップリング剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、全エポキシ樹脂組成物中に含まれる沸点が250℃以下の揮発性有機物成分が重量比で500ppm以下である半導体封止用エポキシ樹脂組成物

【効果】 成形時のピンホール・ボイドの発生、及び表面実装時の半田処理による信頼性低下の両者のいずれをも防止することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機質充填材、シランカップリング剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、全エポキシ樹脂組成物中に含まれる沸点が 250℃以下の揮発性有機物成分が重量比で 500ppm 以下であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は成形性、半田耐熱性、耐湿信頼性に優れた半導体封止用樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 IC、LSI 等の半導体素子の封止方法としてエポキシ樹脂組成物のトランスファー成形による方法が低コスト、大量生産に適した方法として採用され、信頼性の面でもエポキシ樹脂や硬化剤であるフェノール樹脂の改良により向上が図られてきた。しかし、近年の電子機器の小型化、軽量化、高性能化の市場動向において、半導体の高集積化も年々進み、また半導体パッケージの表面実装化が促進されるなかで、半導体封止材料への要求は益々厳しいものとなってきた。このため、従来の封止材料では解決できない問題点もでてきている。一つには、パッケージの薄型化に伴い、パッケージ中に占める半導体封止材料の厚みが一段と薄くなってきたことであり、例えば 1mm 厚の T SOP の場合など、チップの上面に形成される封止材料の厚みは 0.2~0.3mm 程度となる。このために、半導体封止材料中にピンホールやボイド（空洞）が存在すると耐湿信頼性、電気絶縁性が著しく低下してしまう。従来よりピンホール・ボイドに関しては、タブレット変形や流動樹脂の乱流による成形時のエアの巻き込み、あるいはタブレット中に含まれる水分が原因として考えられてきた（特開昭 63-237910 号公報、特開昭 64-61028 号公報、特開平 1-129424 号公報等）。しかし、エアの巻き込み防止やタブレット吸湿の防止等の従来の手法では確かにピンホール・ボイドを低減できる効果があるが、皆無とならず、特に薄型パッケージで問題となる 0.2mm 以下のピンホール・ボイドを発生させないための更なる改良が望まれている。

【0003】 次に二番目の問題点として、半導体パッケージの表面実装の採用によりパッケージが半田浸漬、あるいはリフロー工程で急激に 200℃以上の高温にさらされ、このためにパッケージが割れたり、チップ封止樹脂との界面剥離が生じて耐湿性が低下したりするという半田耐熱性がある。この半田耐熱性の向上に関しては耐熱エポキシ樹脂の使用、半田浸漬時の応力低減やリードフレーム、チップとの接着性向上のための可撓性樹脂の使用、接着性付与成分の添加、熱膨張係数を小さくするための無機質充填材の配合量の増量、あるいはシリカへ

のシランカップリング剤の処理条件の改良等数多くの提案がなされてきている。しかし、パッケージクラックやチップと封止樹脂との界面剥離はいずれも封止樹脂とリードフレームまたは封止樹脂とチップとの接着力が低いことが原因であり、しかもこの接着力の低さは成形時の封止樹脂のチップ、リードフレーム界面への濡れ性の低下も要因の一つと考えられる。根本的に濡れ性の低下を改良しなければ、上記諸提案の効果が十分に得ることができない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 半導体パッケージ成形時のピンホール・ボイドの発生及びチップ・リードフレーム界面での接着力の低下の原因につき種々の検討を行った結果、これらが封止樹脂組成物中に含まれる揮発性有機物成分に起因していることを明らかにし、この揮発性有機物成分をある一定量以下にすることで、飛躍的に特性が向上することを見いだした。即ち本発明はピンホールやボイドの発生及び表面実装化における半田処理工程での信頼性低下の両者のいずれをも防止することができる半導体封止用エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機質充填材、シランカップリング剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、全エポキシ樹脂組成物中に含まれる沸点が 250℃以下の揮発性有機物成分が重量比で 500ppm 以下である半導体封止用エポキシ樹脂組成物である。

【0006】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるエポキシ樹脂はエポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を指し、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、オルソクレゾール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またこれらのエポキシ樹脂は単独もしくは併用しても差し支えない。フェノール樹脂硬化剤は、上記エポキシ樹脂と硬化反応を行い架橋構造を形成することができるフェノール性水酸基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を指し、例えばフェノールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、ビスフェノール A、トリフェノールメタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのフェノール樹脂硬化剤は単独もしくは併用しても差し支えない。

【0007】 硬化促進剤としては、上記エポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤との架橋反応の触媒となるものであり、例えばジアザビスクロウンデセン等のアミン系化

合物、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられる。これらの硬化促進剤は単独であっても、また併用であっても差し支えない。無機質充填材としては、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ、窒化珪素等が挙げられる。これら無機質充填材の配合量は成形性と信頼性とのバランスから全エポキシ樹脂組成物中に70から90重量%含有することが好ましい。特に充填材量の多い配合では、球状の熔融シリカを用いるのが一般的である。シランカップリング剤としては、例えば

10 ャーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定するものでなく、またこれらは単独または併用しても差し支えない。本発明のエポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機質充填材及びシランカップリング剤を必須成分とするが、これ以外にも必要に応じて臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラックに代表される着色剤、天然ワックス及び合成ワックス等の離型剤、シリコーンオイル、シリコーンゴム、合成ゴム等の低応力添加剤を適宜配合しても差し支えない。成形材料化するに際しては、加熱ニーダや熱ロールにより全組成物を加熱混練し、続いて冷却、粉碎することにより目的とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られる。

【0008】本発明の最も重要な点は、全エポキシ樹脂組成物に含まれる沸点が250℃以下の揮発性有機物成分の量を重量比で500ppm以下、さらに好ましくは250ppm以下に抑えることである。一般に半導体封止用エポキシ樹脂組成物の原料の有機化合物であるエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、シランカップリング剤等は、その製造工程、保管工程で空気中の水分を吸湿しており、さらにこれら原料と無機質充填材等とを加熱混練して製造されるエポキシ樹脂組成物においても、その製造工程、保管工程において水分を吸湿する。この吸湿水分が成形性や半田耐熱性の低下の原因となることは、既に多くの報告がある。そしてその対策として、露点-10℃以下の乾燥空气中で乾燥させたり、密閉された保管場所で減圧処理を施し水分を気化、乾燥させたり、あるいはシリカゲル、五酸化燐等の乾燥剤を用いて水分を乾燥剤に吸着させておく等多くの提案がなされている。確かにこれらの方法により封止剤組成物に残存する水分の量は実質的に殆どゼロとすることが可能であり、これにより成形時の揮発成分が顕著に減少するため、成形品中のピンホール・ボイドの数を減少させたり、あるいは揮発ガスの発生による樹脂組成物とチップ、リードフレームとの界面の濡れ性が低下することにより起因する密着性低下を改善するのに効果は認められる。しかしながら、先に述べたように最近の半導体パッケー

ジの薄型化及び苛酷な半田処理条件においてはこれだけでは不十分となってきたことも事実である。この原因としては、エポキシ樹脂組成物に含まれる揮発性有機物成分が、前記したような水分除去の方法では殆ど除去できないためであり、このため成形温度において気化・揮発する有機物成分によって、ボイド・ピンホールの生成やチップ・リードフレームと封止材料界面の濡れ性、延いては接着力の低下を起しているためである。ここでいうエポキシ樹脂組成物に含まれる揮発性有機物成分とは、成形時に気化、揮発する有機化合物を指し、さらに詳しく言えば、沸点が250℃以下の有機成分のことである。

【0009】これらの揮発性有機物成分は、主に以下の二つの理由によりエポキシ樹脂組成物中に残存すると考えられる。

(1) エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤の製造工程で使用した沸点250℃以下の有機物成分が除去しきれずに残存したもの。揮発性有機物成分の例としては、トルエン（沸点110℃）、アセトン（沸点56℃）、メチルエチルケトン（沸点80℃）、メチルイソブチルケトン（沸点117℃）、ジメチルスルフォキシド（沸点189℃）、オルソクレゾール（沸点191℃）、フェノール（沸点182℃）等が挙げられる。

(2) エポキシ樹脂組成物の製造工程中及び保管中に無機質充填材の水酸基とシランカップリング剤のアルコキシ基とが反応することにより生成するアルコール成分。具体的にはメタノール、エタノールが代表的な例として挙げられる。

【0010】これら揮発性有機物成分を低減する方法として、以下の三つの方法が工業的には重要である。

①使用する原料のエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤等を予め減圧下で加熱することで、残存する揮発性有機物成分を除去する方法。この場合、加熱温度は樹脂の軟化温度以上、好ましくは150℃以上、250℃以下の温度とし、真空度50mmHg以下で攪拌しながら処理することで効果が得られる。

②無機質充填材を予めシランカップリング剤で被覆処理した後、加熱することで両者の反応を完結させるとともに、反応生成物であるアルコールを除去する。このシランカップリング剤処理無機質充填材をエポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤等と加熱混練することでエポキシ樹脂組成物とする方法。従来より、シリカに代表される無機質充填材とシランカップリング剤とを予め被覆、反応させる方法は提案されてはいるが、この場合重要なのはその反応させるための温度と時間である。本発明の250℃以下の揮発性有機物成分の量を重量比で500ppm以下に抑えるためには、シランカップリング剤で被覆された無機質充填材の加熱処理条件を200℃では30分以上、150℃では8時間以上、100

℃で24時間以上とすることが望ましい。

③成形材料化における加熱混練工程において、ニーダー等の混練機を真空ポンプにより脱気し、減圧状態とすることでエポキシ樹脂組成物の加熱熔融混練と同時に低沸点の揮発性有機物成分を除去する方法。この場合、通常、加熱混練されるエポキシ樹脂組成物の熔融混練時の温度は80℃から150℃とし、その際の脱気の減圧度は200mmHg以下とすることが望ましい。

以上の①から③までの方法を用いればエポキシ樹脂組成物中の揮発性有機物を効果的に低減できる。特に、沸点

250℃以下の揮発性有機物成分を全エポキシ樹脂組成\*

3, 3', 5, 5' -テトラメチルピフェノールジグリシジルエーテル (融点  
103℃、エポキシ当量195)

パラキシリレン変性フェノール樹脂硬化剤 (商品名ザイロック 三井東圧化学  
製、軟化点70℃、水酸基当量175)

フェノールノボラック樹脂 (軟化点85℃、水酸基当量104)

トリフェニルホスフィン

熔融シリカ粉末

γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

三酸化アンチモン

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂

カルナバワックス

カーボンブラック

上記配合でエポキシ樹脂組成物を製造するにあたって、  
予め3, 3', 5, 5' -テトラメチルピフェノールジ  
グリシジルエーテル、パラキシリレン変性フェノール樹  
脂硬化剤、及びフェノールノボラック樹脂をそれぞれ  
150℃に加熱し、20mmHg減圧下30分間攪拌し、  
揮発成分を除去した。次に全配合原料をミキサーにより  
混合した後、バレル温度100℃で、真空ポンプにより  
150mmHgの減圧条件下の2軸ニーダーで加熱混練  
を行った。混練物をシーティングロールで2mm厚のシ  
ート状にし、さらに冷却後粉碎して、封止材料とした。

#### 【0012】実施例2

実施例1の配合において、予めミキサーで熔融シリカ粉  
末とγ-アミノプロピルトリエトキシシランとを十分混  
合後、これを150℃で8時間加熱処理を行った。この  
処理シリカと実施例1の他の配合物とをミキサーで混合  
した後、バレル温度100℃の2軸ニーダーにて加熱混  
練した。このとき2軸ニーダーの減圧脱気は行わなかつ  
た。混練物を実施例1同様シート化、粉碎して封止材料  
を得た。

#### 実施例3

実施例1の配合において、実施例1の3, 3', 5,  
5' -テトラメチルピフェノールジグリシジルエーテ  
ル、パラキシリレン変性フェノール樹脂硬化剤、及びフ  
ェノールノボラック樹脂をそれぞれ150℃に加熱し、  
20mmHg減圧下30分間攪拌し、揮発成分を除去し  
た。また、予めミキサーで熔融シリカ粉末とγ-アミノ

\*物中の500ppm以下に抑えるためにはこれらの手法  
を組み合わせることが望ましい場合がある。エポキシ樹  
脂組成物中に残存する揮発性有機物成分の定量は、種々  
の方法があるが、比較的簡便なものとしてはガスクロー  
マススペクトル法、熱重量天秤-マススペクトル法が挙  
げられる。これらはエポキシ樹脂組成物の試料を任意の  
温度に加熱し、発生する揮発成分をマススペクトルにて  
同定、定量する測定方法である。

【0011】以下本発明を実施例で具体的に説明する。

#### 実施例1

6 重量部

2.5 重量部

2 重量部

0.2 重量部

86 重量部

0.5 重量部

1 重量部

1 重量部

0.5 重量部

0.3 重量部

プロピルトリエトキシシランとを十分混合後、これを1  
00℃で16時間加熱処理を行った。全配合原料をミキ  
サーにより混合した後、実施例1と同様バレル温度10  
0℃で、真空ポンプにより150mmHgの減圧条件下  
の2軸ニーダーで加熱混練を行い、さらに混練物をシー  
ティングロールで2mm厚のシート状にし、さらに冷却  
後粉碎して、封止材料とした。

#### 【0013】比較例1

実施例1の配合において、全配合原料をミキサーで混合  
した後、バレル温度100℃の2軸ニーダーにて加熱混  
練した。このとき2軸ニーダーの減圧脱気を行わなかつ  
た。混練物を実施例1同様シート化、粉碎して封止材料  
を得た。

#### 比較例2

実施例2において、熔融シリカ粉末とγ-アミノプロピ  
ルトリエトキシシランとの混合後の熱処理条件を120  
℃、1時間に変更した以外は実施例2と全く同様の方法  
で成形材料を製造した。

#### 比較例3

比較例1において、2軸ニーダーでの加熱混練を350  
mmHgの減圧条件下で行った以外は比較例1と全く同  
様の条件で成形材料を製造した。上記各成形材料を、2  
00℃で30分間熱処理した際に発生する揮発性有機物  
成分の同定と定量をガスペクトル-質量分析装置を用  
いて行った。また、上記各成形材料を用いて80pQF  
Pパッケージ (パッケージサイズは14×20mm、厚

み 1. 5mm、チップサイズは 9×9mm) を 175℃の金型温度、75kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で 2 分間成形し、さらに 175℃で 8 時間の後硬化を行った。この成形品パッケージを超音波探傷装置を用いて観察し、0.1mmφ以上の内部のボイドの数を内部ボイド数(個数/パッケージ)で表した。また、この成形品パッケージを 85℃、85%RH の環境下で 168 時間放置し、その後 260℃の半田槽に 10 秒間浸漬した。顕微鏡でパッケージを観察し、外部のクラックの数を外部クラック\*

表 1

		実施例			比較例		
		1	2	3	1	2	3
揮発分量 (ppm)	トルエン	24	206	16	380	440	96
	エタノール	180	18	25	920	390	470
	フェノール	1	7	0	13	10	6
内部ボイド数 (個数/パッケージ)		2	2	0	34	21	16
外部クラック数		0/10	0/10	0/10	8/10	4/10	3/10
耐湿信頼性 (時間)		>1000	>1000	>1000	250	400	600

【0015】

【発明の効果】本発明に従うと、半導体封止用エポキシ樹脂組成物中に含まれる揮発性有機物成分の量が非常に少ないレベルにあるため、半導体封止を目的とする成形の際に発生する揮発分が極めて少ないので、成形品パッ※

\*数(クラック発生パッケージ数/全パッケージ数)で表した。同様に 80pQFP の成形品パッケージを 85℃、85%RH の環境下で 24 時間放置し、その後 260℃の半田槽に 10 秒間浸漬した。次にこのパッケージに 125℃、2.3 気圧の PCT 処理を行い、不良率が 50%となる迄の PCT 処理時間を耐湿信頼性として表した。上記の結果を表 1 に示す。

【0014】

【表 1】

※ケージ中にピンホール・ボイドが殆ど発生せず、更にリードフレームやチップと封止材料との界面の濡れ性が向上することにより、これら界面の接着性が向上するため、半田浸漬時の耐パッケージクラック性や耐湿信頼性を向上する効果がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 08 L 63/00

識別記号

NLC

庁内整理番号

F I

技術表示箇所